



(19) **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 198 18 983 A 1**

(21) Aktenzeichen: 198 18 983.4  
(22) Anmeldetag: 28. 4. 98  
(43) Offenlegungstag: 5. 11. 98

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**D 06 M 13/463**  
D 06 M 15/643  
C 07 C 229/02  
C 07 C 219/06  
C 07 F 7/18

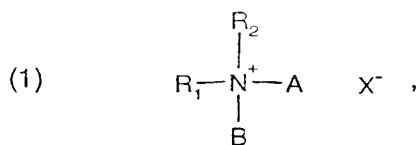
**DE 198 18 983 A 1**

(30) Unionspriorität:  
97/810273 01. 05. 97 EP  
(71) Anmelder:  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH  
(74) Vertreter:  
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

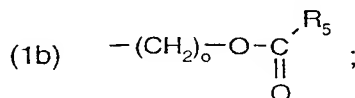
(72) Erfinder:  
Schaumann, Monika, 51491 Overath, DE

(54) Verwendung von ausgewählten Polydiorganosiloxanen in Weichspülmittelzusammensetzungen

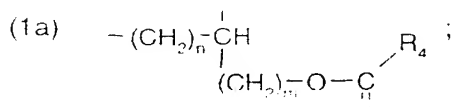
(57) Beschrieben wird die Verwendung von Polydiorganosiloxanen in Weichspülmittelzusammensetzungen, enthaltend  
(a) als Aktivsubstanz eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



worin  
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub> C<sub>5</sub> Alkyl;  
A einen C<sub>8</sub> C<sub>20</sub> Fettsäurerest; den Rest der Formel



B C<sub>1</sub> C<sub>5</sub> Alkyl; einen C<sub>8</sub> C<sub>20</sub> Fettsäurerest, den Rest der Formel (1a) oder den Rest der Formel (1b);  
R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander einen C<sub>8</sub> C<sub>20</sub> Fettsäurerest;  
X ein für Weichmacher kompatibles Anion;  
und  
m, n und o eine Zahl von 0 bis 5;  
bedeuten; und  
(b) ein stickstofffreies Polydiorganosiloxan mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylgruppen;  
als Weichspülmittel für textile Fasermaterialien.



Fasermaterialien durch eine gute Wiederbenetzbarkeit aus.

**DE 198 18 983 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von ausgewählten Polydiorganosiloxanen in Weichspülmittelzusammensetzungen sowie diese Polydiorganosiloxane enthaltende Weichspülmittelzusammensetzungen.

Weichspülmittelzusammensetzungen, die beim Waschen von Haushaltswäsche dem Spülwasser zugegeben werden können, sind als "Weichspüler" allgemein bekannt. Solche Zusammensetzungen enthalten normalerweise als Aktivsubstanz eine wasserunlösliche, mindestens einen längerkettigen Alkyl/Alkenyl-Rest aufweisende quaternäre Ammoniumverbindung, die in kommerziell erhältlichen Weichspülmittelzusammensetzungen gewöhnlich in Form von wässrigen Dispersionen vorliegen. Neben diesen Aktivsubstanzen gibt es auch noch die sogenannten "Esterquats", das sind quaternäre Ammoniumverbindungen, die mindestens eine durch Carboxygruppen unterbrochene langkettige hydrophobe Alkyl- oder Alkenylgruppe aufweisen. Sie sind beispielsweise in der EP-A-0.239.910 oder der WO 95/24460 beschrieben.

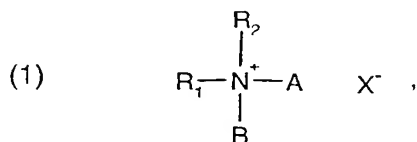
Die oben erwähnten quaternären Ammoniumverbindungen in Weichspülmittelzusammensetzungen, die dem behandelten Textilgut einen guten Weichgriff verleihen, haben den Nachteil, daß sie in der Regel die Wasseraufnahmefähigkeit der mit dem Weichspüler behandelten Textilgewebe, insbesondere Baumwollgewebe, verringern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, einen Zusatz für Weichspülmittelzusammensetzungen zu finden, der die Wiederbenetzbarkeit (Wasseraufnahmefähigkeit) der behandelten Textilwaren verbessert und gleichzeitig die übrigen positiven Eigenschaften, insbesondere den Weichgriff der behandelten Ware nicht beeinträchtigt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß gewisse Polysiloxane diese Voraussetzungen erfüllen.

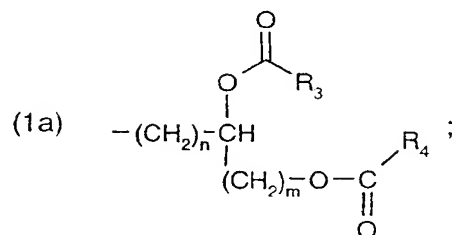
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Zusammensetzungen, enthaltend

(a) als Aktivsubstanz eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel

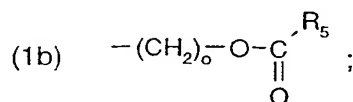


worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;  
A einen  $C_8$ - $C_{20}$ -Fettsäurerest; den Rest der Formel



oder den Rest der Formel



B  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; einen  $C_8$ - $C_{20}$ -Fettsäurerest; den Rest der Formel (1a) oder den Rest der Formel (1b);

$R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  unabhängig voneinander einen  $C_8$ - $C_{20}$ -Fettsäurerest;

X ein für Weichmacher kompatibles Anion;

und

m, n und o eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten; und

(b) ein stickstofffreies Polydiorganosiloxan mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylgruppen;  
als Weichspülmittel für textile Fasermaterialien.

In Formel (1) bedeutet

X vorzugsweise ein Halogenatom:  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_4^-$ ;  $-\text{HSO}_4^-$ ; oder  $-\text{NO}_3^-$ .

$C_1$ - $C_5$ -Alkyl sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, oder Amyl.

$C_8$ - $C_{20}$ -Fettsäurereste leiten sich von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ab, wie z. B. der Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Dodecyl-, Pentadecyl-, Hexadecyl- oder Oleylsäure; bzw. der Decen-, Dodecen-, Tetradecen-, Hexadecen-, Öl-, Linol-, Linolen-, Rizinolsäure, der Kokosfettsäure, oder vorzugsweise der Talgfettsäure ab.

Vorzugsweise kommen quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel (1) in Betracht, worin

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; und

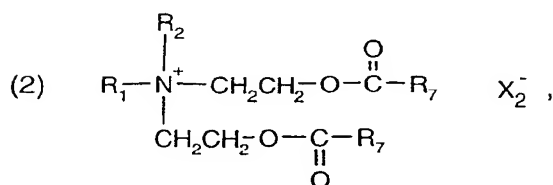
A und B einen  $C_8$ - $C_{20}$ -Fettsäurerest; insbesondere den aliphatischen Rest der Talgfettsäure;

bedeuten; oder

A und B unabhängig voneinander den Rest der Formel (1a) oder (1b) bedeuten.

Insbesondere werden erfindungsgemäß quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel (1) eingesetzt, worin A und B den Rest der Formel (1b) bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



worin

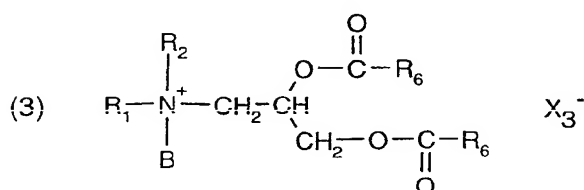
$R_1$  und  $R_2$   $C_1$ - $C_5$ -Alkyl;

$R_7$  den aliphatischen Rest der Talgfettsäure und

$X_2^-$  ein Halogenatom;

bedeuten.

Weiterhin sind quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



bevorzugt, worin

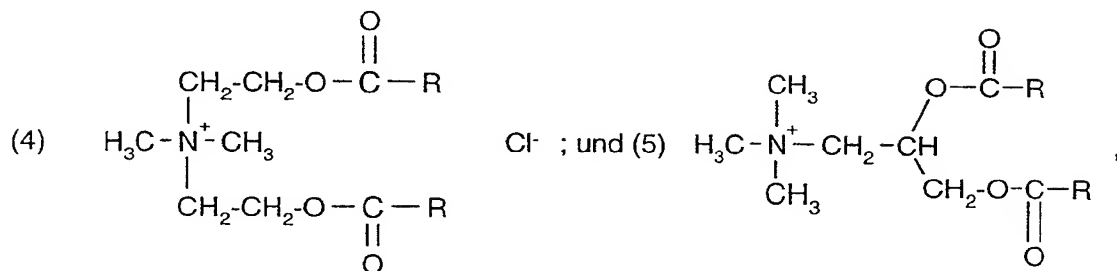
$R_1$ ,  $R_2$  und B  $C_1$ - $C_5$ -Alkyl; und

$R_6$  den aliphatischen Rest der Talgfettsäure; und

$X_3^-$  ein Halogenatom;

bedeuten.

Beispielhafte Vertreter der Verbindungen der Formel (1) sind



worin

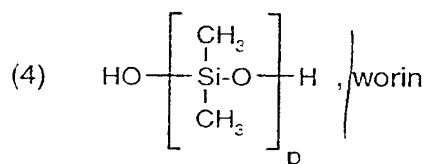
R den aliphatischen Rest der Talgfettsäure, insbesondere ein- oder mehrfach ungesättigte aliphatische  $C_{17}$ -Reste bedeutet.

Die Polydiorganosiloxane sind lineare oder praktisch lineare Siloxanpolymere mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylresten. Derartige Polydiorganosiloxane verfügen über etwa 2, insbesondere etwa 1,9 bis 2, organische Reste pro Siliciumatom, und sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polydiorganosiloxane haben ein Molekulargewicht von mindestens 750, wobei mindestens 50% der organischen Reste im Polydiorganosiloxan Methylreste sind und alle sonstigen vorhandenen organischen Reste einwertige Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen.

Als einwertige Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen kommen dabei beispielsweise Alkyl- oder Cycloalkylreste, wie Ethyl, Propyl, Butyl, n-Octyl, Tetradecyl, Octadecyl oder Cyclohexyl, Alkenylreste, wie Vinyl oder Allyl, und Aryl- oder Aralkylreste wie Phenyl oder Tölyl, in Betracht.

Vorzugsweise besitzen die Polydiorganosiloxane ein Molekulargewicht von 20000 bis 900000.



p 300 bis 1000, vorzugsweise 400 bis 800 bedeutet.

Die Bestimmung der durchschnittlichen Anzahl der Hydroxylgruppen pro Siliciumatom kann auf folgendem Weg erfolgen: man ermittelt über  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie das Verhältnis der Anzahl derjenigen Siliciumatome, an die die Hydroxylgruppen, ggf. z. T. über Alkylbrücken, gebunden sind, zur Anzahl derjenigen Siliciumatome, an die keine OH-Gruppen oder OH-Gruppen enthaltende Reste gebunden sind.

Geeignete Verbindungen sind z. B. in der DE-AS-24 59 936 beschrieben.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polydiorganosiloxane werden bei der Herstellung der Weichspülmittel bevorzugt in Form von wäßrigen Emulsionen eingesetzt. Diese Emulsionen können folgendermaßen hergestellt werden: das Polydiorganosiloxan wird unter Anwendung von Scherkräften, z. B. mittels einer Kolloidmühle, in Wasser unter Verwendung eines oder mehrerer Dispergatoren emulgiert. Geeignete Dispergatoren sind dem Fachmann bekannt, z. B. können ethoxylierte Alkohole oder Polyvinylalkohol verwendet werden. Der oder die Dispergatoren werden in üblichen, dem Fachmann bekannten Mengen eingesetzt und können vor der Emulgierung entweder dem Polysiloxan oder dem Wasser zugesetzt werden. Gegebenenfalls kann bzw. muß der Emulgierungsvorgang bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Gegebenenfalls können die Polydiorganosiloxandispersionen zusätzlich dispergierte Polyalkylenwachse enthalten. Als Polyalkylenwachse kommen z. B. oxidierte Polyethylenwachse in Frage.

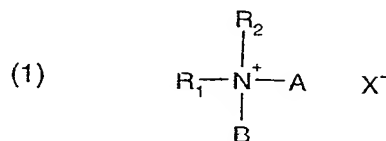
Die Herstellung von Dispersionen, welche Polysiloxan und ein solches Wachs enthalten, kann erfolgen, indem man eine Dispersion eines Polysiloxans nach der oben beschriebenen Methode anfertigt, und dann mit einer separat hergestellten Dispersion eines oxidierten Polyethylenwachses vereinigt.

Geeignete Wachsdispersionen sind auf dem Markt erhältlich. In den genannten Dispersionen kann das Gewichtsverhältnis Polysiloxan zu Wachs je nach gewünschten Effekten in weiten Bereichen variiert werden.

Als textile Fasermaterialien, die mit der erfindungsgemäßen Weichspülmittelzusammensetzung behandelt werden können, kommen z. B. Materialien aus Seide, Wolle, Polyamid oder Polyurethanen, und insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art in Betracht. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen, Jute und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Bevorzugt sind textile Fasermaterialien aus Baumwolle. Die erfindungsgemäßen Weichspülmittelzusammensetzungen eignen sich auch für hydroxylgruppenhaltige Fasern, die in Mischgeweben enthalten sind, z. B. Gemische aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

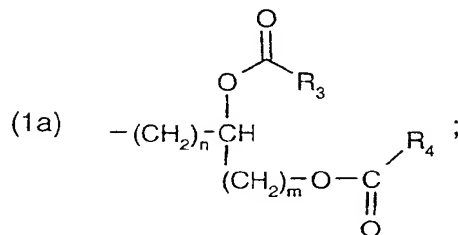
(a) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



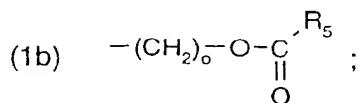
worin

$\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl;

A einen  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$ -Fettsäurerest; einen Rest der Formel



oder einen Rest der Formel



B  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl; einen  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$ -Fettsäurerest; einen Rest der Formel (1a) oder einen Rest der Formel (1b);

$\text{R}$ ,  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_5$  unabhängig voneinander einen  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{20}$ -Fettsäurerest;



Die Polydimethylsiloxan-Emulsion hat etwa folgende Zusammensetzung:

- 12,5 Gew.-%  $\alpha,\omega$ -Dihydroxydimethylpolysiloxan
- 12,5 Gew.-% Polyethylenwachs
- 1,0 Gew.-% Tetraalkylethoxylat ( $C_{16}$ ,  $C_{18}$ , gesättigt)
- 1,0 Gew.-% Stearylamin-octa-ethoxylat und
- 73,0 Gew.-% Wasser

### Beispiel 2

Test auf Saugfähigkeit gem. DIN 53924

### Testgewebe

Gebleihte Baumwollgewebe von 250 mm Länge und 30 mm  $\pm$  2 mm Breite, vorbehandelt gemäß IEC 456.

### Waschen

Die Gewebe werden bei einem Flottenverhältnis von 1 : 6 15 Minuten bei 40°C im Linetest (= Laborwaschmaschine mit Bechern im Wasserbad) gewaschen. Anschließend werden sie per Hand mit Leitungswasser gespült. Nach leichter Wasserextraktion werden die Gewebe wie folgt ausgerüstet:

Die Baumwollgewebe werden in kaltem Wasser bei einem Flottenverhältnis von 1 : 6 (6 Gewichtsteile Ausrüstungsflotte auf 1 Gewichtsteil Trockenwäsche) 5 Minuten bei 20°C im Linetest behandelt. Die Konzentrationen der Weichspülmittelzusammensetzungen aus Beispiel 1 werden so gewählt, daß 35 g Weichspülmittel auf 1 kg Trockenwäsche eingesetzt werden. Das Textilgut wird nach der Behandlung entnommen und hängend getrocknet.

Die Zusammensetzungen werden nach DIN 53924 auf ihre Saugfähigkeit geprüft. Nach dieser Norm wird die Sauggeschwindigkeit bestimmt, das ist die Geschwindigkeit, mit der Wasser in textilen Flächengebilden durch Kapillarkräfte transportiert wird. Es wird nur die Geschwindigkeit des Wassertransports entgegen der Schwerkraft bestimmt. Als Maß gilt die Steighöhe [mm] innerhalb verschiedener Zeitabstände.

Die Testergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt:

**Tabelle 3: Bestimmung der Saugfähigkeit (Steighöhe in [mm])**

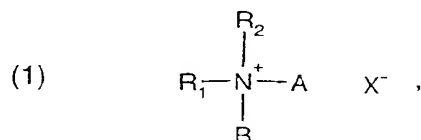
Zusammensetzung	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
Zusammensetzungen aus Beispiel 1	29	30	51	33	52	35	59

Die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß die Saugfähigkeit der behandelten Textilien durch den Zusatz der Polydimethylsiloxan-Emulsion signifikant gesteigert werden kann.

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung, enthaltend

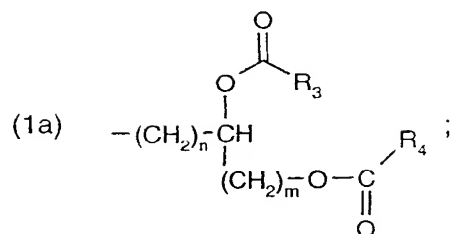
(a) als Aktivsubstanz eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



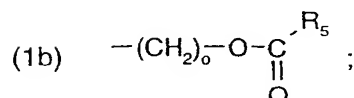
worm

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl;

A einen  $C_2$ - $C_8$ -Fettsäurerest; den Rest der Formel



oder den Rest der Formel



B C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; einen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäurerest; den Rest der Formel (1a) oder den Rest der Formel (1b);

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander einen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäurerest;

X ein für Weichmacher kompatibles Anion;

und

m, n und o eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten; und

(b) ein stickstofffreies Polydiorganosiloxan mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylgruppen;

als Weichspülmittel für textile Fasermaterialien.

2 Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß X ein Halogenatom; -CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>; oder -NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

bedeutet.

3 Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (1)

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl; und

A und B einen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäurerest;

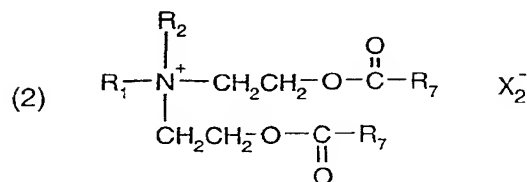
bedeuten.

4 Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel (1)

A und B unabhängig voneinander den Rest der Formel (1a) oder (1b) bedeuten.

5 Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß A und B den Rest der Formel (1b) bedeuten.

6 Verwendung nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



entspricht, worin

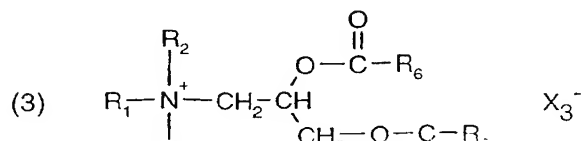
R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyl;

R<sub>7</sub> den aliphatischen Rest der Talgfettsäure und

X<sup>-</sup> ein Halogenatom;

bedeuten.

7 Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



entspricht, worin

R<sub>7</sub> den aliphatischen Rest der Talgfettsäure, und

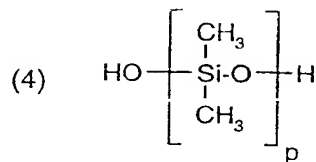
X<sup>-</sup> ein Halogenatom;

bedeuten.

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polydiorganosiloxane ein Molekulargewicht von mindestens 750 aufweisen, wobei mindestens 50% der organischen Substituenten im Polydiorganosiloxan Methylreste sind und alle sonstigen vorhandenen organischen Substituenten einwertige Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen darstellen.

9. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polydiorganosiloxane ein Molekulargewicht von 20000 bis 90000 haben.

10. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polydiorganosiloxane der Formel



entsprechen, worin

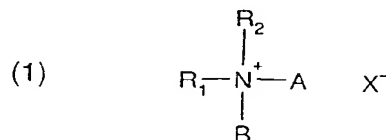
p 300 bis 1000, vorzugsweise 400 bis 800 bedeutet.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polydiorganosiloxane als wäßrige Emulsion eingesetzt werden.

12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polydiorganosiloxanemulsionen ein Polyethylenwachs in Form einer Emulsion enthalten.

13. Weichspülmittelzusammensetzung, enthaltend

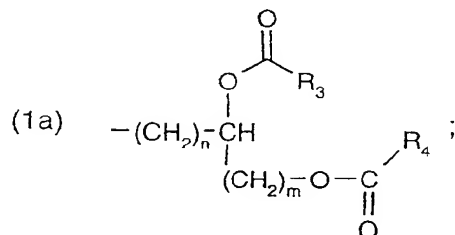
(a) eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



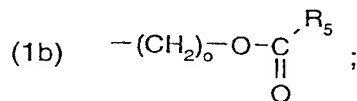
worin

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl;

A einen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäurerest; einen Rest der Formel



oder einen Rest der Formel



B C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl; einen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäurerest; einen Rest der Formel (1a) oder einen Rest der Formel (1b);

R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> und R<sub>5</sub> unabhängig voneinander einen C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Fettsäurerest;

X ein für Weichmacher kompatibles Anion;

und

m, n und o eine Zahl von 0 bis 5;

bedeuten;

und

(b) ein stickstofffreies Polydiorganosiloxan mit endständigen siliciumgebundenen Hydroxylgruppen.

14. Weichspülmittelzusammensetzung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie

1 bis 20, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% der Komponente (a) und 0,01 bis 10, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% der Komponente (b) enthält.